

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 61/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/16100 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Mai 1996 (30.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04360 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1995 (06.11.95) (30) Prioritätsdaten: 3465/94 17. November 1994 (17.11.94) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA-GEIGY AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAFNER, Andreas [CH/CH]; Bendenweg 3, CH-3177 Laupen (CH). VAN DER SCHAAF, Paul, Adriaan [NL/CH]; Impasse du Castel 9, CH-1700 Fribourg (CH). MÜHLEBACH, Andreas [CH/CH]; Les Grands Esserts 7, CH-1782 Belfaux (CH). (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA-GEIGY AG; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: THERMAL METATHESIS POLYMERISATION PROCESS AND A POLYMERISABLE COMPOSITION (54) Bezeichnung: THERMISCHES METATHESEPOLYMERISATIONSVERFAHREN UND POLYMERISIERBARE ZUSAMMENSETZUNG (57) Abstract Disclosed is a composition comprising (a) at least one tight cycloolefin and (b) a catalytic quantity of at least one divalent-cationic compound of ruthenium or osmium with a metal atom, to which are bound 1-3 tertiary phosphine ligands with (in the case of ruthenium compounds) sterically exacting substituents, optionally non-photolabile neutral ligands and anions for charge balancing. The following condition must be observed: in ruthenium (tris-phenyl phosphine) dihalides or hydride-halides, the phenyl groups are substituted by C ₁ -C ₁₈ -alkyl, C ₁ -C ₁₈ -alkyl halide or C ₁ -C ₁₈ alkoxy. The composition is suitable for the production of moulded parts of all kinds and of coatings. (57) Zusammenfassung Zusammensetzung aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung mit einem Metallatom, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nichtphotolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C ₁ -C ₁₈ -Alkyl, C ₁ -C ₁₈ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₁₈ -Alkoxy substituiert sind. Die Zusammensetzung eignet sich zur Herstellung von Formteilen aller Art und von Beschichtungen.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Thermisches Metathesepolymerisationsverfahren und polymerisierbare Zusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Polymerisation von gespannten Cycloolefinen; eine thermisch polymerisierbare Zusammensetzung aus einem solchen Cycloolefin und einem Einkomponenten-Katalysator für die thermisch induzierte Metathesepolymerisation; und mit der thermisch polymerisierbaren Zusammensetzung oder den vernetzten Polymeren beschichtete Trägermaterialien.

Demonceau et al. [Demonceau, A., Noels, A.F., Saive, E., Hubert, A.J., J. Mol. Catal. 76:123-132 (1992)] beschreiben $[(C_6H_5)_3P]_3RuCl_2$, $(p\text{-Cumen})RuCl_2P(C_6H_{11})_3$ und $[(C_6H_5)_3P]_3RuHCl$ als thermische Katalysatoren für die ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen, einem kondensierten Polycycloolefin. Diese Katalysatoren haben sich auf Grund der zu geringen Aktivität bei der industriellen Herstellung nicht durchsetzen können. Es wird daher vorgeschlagen, die Aktivität durch den Zusatz von Diazostern zu steigern. Es wird auch erwähnt, dass lediglich $(p\text{-Cumen})RuCl_2P(C_6H_{11})_3$ Norbornen in relativ kurzer Zeit bei 60°C zu polymerisieren vermag. Als weiteres Monomer wird noch Cycloocten erwähnt.

In der WO 93/13171 werden luft- und wasserstabile Einkomponenten- und Zweikomponenten-Katalysatoren auf der Basis von Carbonylgruppen enthaltenden Molybdän- und Wolframverbindungen sowie Ruthenium- und Osmiumverbindungen mit mindestens einem Polyenliganden für die thermische Metathesepolymerisation und eine photoaktivierte Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen, besonders Norbornen und Norbornenderivaten, beschrieben. Andere polycyclische - vor allen Dingen nicht-kondensierte polycyclische Cycloolefine werden nicht erwähnt. Die verwendeten Einkomponenten-Katalysatoren der Rutheniumverbindungen, nämlich $[Ru(Cumen)Cl_2]_2$ und $[(C_6H_6)Ru(CH_3CN)_2Cl]^+PF_6^-$ können zwar durch UV-Bestrahlung aktiviert werden; die Lagerstabilität der Zusammensetzungen mit Norbornen sind jedoch völlig unzureichend. Diese Katalysatoren vermögen die bekannten Zweikomponenten-Katalysatoren nur unzureichend zu ersetzen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass zweiwertig kationische Ruthenium- und Osmiumkomplexe hochwirksame Einkomponenten-Katalysatoren für die thermisch induzierte Metathesepolymerisation sind, wenn sie mindestens eine Phosphingruppe mit raumerfüllenden Substituenten am Metallatom gebunden enthalten. Es wurde ferner gefunden, dass die Zusammensetzungen luft- und feuchtigkeitsstabil sind und ohne Schutzvor-

kehrungen verarbeitet werden können. Die Ruthenium- und Osmiumkomplexe enthaltenen polymerisierbaren Zusammensetzungen sind darüberhinaus ausreichend stabil, so dass sie nicht vor der gewünschten Verarbeitungsart polymerisieren.

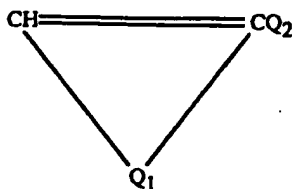
Ein Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin, und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydridhalogeniden die Phenylgruppen mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sind.

Bei den cyclischen Olefinen kann es sich um monocyclische oder polycyclische kondensierte beziehungsweise überbrückte Ringsysteme, zum Beispiel mit zwei bis vier Ringen, handeln, die unsubstituiert oder substituiert sind und Heteroatome wie zum Beispiel O, S, N oder Si in einem oder mehreren Ringen und/oder kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe wie zum Beispiel o-Phenylene, o-Naphthylene, o-Pyridinylen oder o-Pyrimidinylen enthalten können. Die einzelnen cyclischen Ringe können 3 bis 16, bevorzugt 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringglieder enthalten. Die cyclischen Olefine können weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthalten, je nach Ringgrösse bevorzugt 2 bis 4 solcher zusätzlichen Doppelbindungen. Bei den Ringsubstituenten handelt es sich um solche, die inert sind, das heisst, die die chemische Stabilität der Ruthenium- und Osmiumverbindungen nicht beeinträchtigen. Bei den Cycloolefinen handelt es sich um gespannte Ringe beziehungsweise Ringsysteme.

Wenn die cyclischen Olefine mehr als eine Doppelbindung enthalten, zum Beispiel 2 bis 4 Doppelbindungen, können sich abhängig von den Reaktionsbedingungen, dem gewählten Monomer und der Katalysatormenge, auch vernetzte Polymerisate bilden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens entsprechen die Cycloolefine der Formel I

- 3 -



(I),

worin

- Q₁** ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;
- X** und **X₁** unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;
- R₁**, **R₂** und **R₃** unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- R₄** und **R₁₃** unabhängig C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl bedeuten;
- R₅** und **R₁₀** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₃-C₈-Cycloalkyl substituiert sind;
- R₆**, **R₇** und **R₈** unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- M** für ein Alkalimetall und **M₁** für ein Erdalkalimetall stehen; und

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q_1 gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;

Q_2 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Halogen, -CN, R_{11} - X_2 - darstellt;

R_{11} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Hydroxyalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl oder C_7 - C_{16} -Aralkyl bedeutet;

X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist;

R_{12} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

Ankondensierte alicyclische Ringe enthalten bevorzugt 3 bis 8, besonders bevorzugt 4 bis 7 und insbesondere bevorzugt 5 oder 6 Ring-C-Atome.

Ist in den Verbindungen der Formel I ein asymmetrisches Zentrum vorhanden, so hat dies zur Folge, daß die Verbindungen in optisch isomeren Formen auftreten können. Einige Verbindungen der Formel I können in tautomeren Formen (z.B. Keto-Enol-Tautomerie) vorkommen. Liegt eine aliphatische C=C-Doppelbindung vor, so kann auch geometrische Isomerie (E-Form oder Z-Form) auftreten. Ferner sind auch Exo-Endo-Konfigurationen möglich. Die Formel I umfaßt somit alle möglichen Stereoisomeren, die in Form von Enantiomeren, Tautomeren, Diastereomeren, E/Z-Isomeren oder deren Gemische vorliegen.

In den Definitionen der Substituenten können die Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen geradkettig oder verzweigt sein. Dasselbe gilt auch für den bzw. jeden Alkylteil von Alkoxy-, Alkylthio-, Alkoxycarbonyl- und von weiteren Alkyl-enthaltenden Gruppen. Diese Alkylgruppen enthalten bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Diese Alkenyl- und Alkynylgruppen enthalten bevorzugt 2 bis 12, bevorzugter 2 bis 8 und besonders bevorzugt 2 bis 4 C-Atome.

Alkyl umfaßt beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-,

Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl-, Heptadecyl, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Hydroxyalkyl umfaßt beispielsweise Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, 1-Hydroxyisopropyl, 1-Hydroxy-n-Propyl, 2-Hydroxy-n-Butyl, 1-Hydroxy-iso-Butyl, 1-Hydroxy-sek-Butyl, 1-Hydroxy-tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl-, Heptadecyl, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Halogenalkyl umfaßt beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl sowie halogenierte, besonders fluorierte oder chlorierte Alkane, wie zum Beispiel der Isopropyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sek-Butyl-, tert-Butyl-, und der verschiedenen isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl- und Eicosylradikale.

Alkenyl umfaßt zum Beispiel Propenyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Octadec-2-enyl, n-Octadec-4-enyl.

Beim Cycloalkyl handelt es sich bevorzugt um C₅-C₈-Cycloalkyl, besonders um C₅- oder C₆-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclopropyl, Dimethylcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Cyanoalkyl umfaßt beispielsweise Cyanomethyl (Methylnitril), Cyanoethyl (Ethylnitril), 1-Cyanoisopropyl, 1-Cyano-n-Propyl, 2-Cyano-n-Butyl, 1-Cyano-iso-Butyl, 1-Cyano-sek-Butyl, 1-Cyano-tert-Butyl sowie die verschiedenen isomeren Cyanopentyl- und -hexylreste.

Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und besonders bevorzugt 7 bis 10 C-Atome. Es kann sich zum Beispiel um Benzyl, Phenethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl, Phenbutyl oder α,α -Dimethylbenzyl handeln.

Aryl enthält bevorzugt 6 bis 10 C-Atome. Es kann sich beispielsweise um Phenyl, Pentalin, Inden, Naphthalin, Azulin oder Anthracen handeln.

Heteroaryl enthält bevorzugt 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N. Es kann sich beispielsweise um Pyrrol, Furan, Thiophen, Oxazol, Thiazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Indol, Purin oder Chinolin handeln.

Heterocycloalkyl enthält bevorzugt 4 oder 5 C-Atome und ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe O, S und N. Es kann sich beispielsweise um Oxiran, Azirin, 1,2-Oxathiolan, Pyrazolin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Tetrahydrofuran oder Tetrahydrothiophen handeln.

Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, i-Propyloxy, n-Butyloxy, i-Butyloxy, sek.-Butyloxy und t-Butyloxy.

Unter Alkalimetall ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, insbesondere Lithium, Natrium und Kalium zu verstehen.

Unter Erdalkalimetall ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, insbesondere Magnesium und Calcium zu verstehen.

In den obigen Definitionen ist unter Halogen, Fluor, Chlor, Brom und Jod vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom zu verstehen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut geeignete Verbindungen der Formel I sind jene, worin Q_2 Wasserstoff bedeutet.

Ferner sind für die Polymerisation Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin der alicyclische Ring, den Q_1 zusammen mit der $-CH=CQ_2-$ Gruppe bildet, 3 bis 16, bevorzugter 3 bis 12 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Ringsystem handeln kann.

Mit besonderem Vorteil läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit denjenigen Verbindungen der Formel I durchführen, worin

Q_1 ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der $-CH=CQ_2-$ Gruppe einen 3- bis 20-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Silicium,

Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q₁ mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring an-kondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten;

R₅ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiert sind;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;

Q₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, -CN, R₁₁-X₂- bedeutet;

R₁₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl darstellt;

X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, -NO₂, -CN oder

Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Aus dieser Gruppe sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist; R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten;

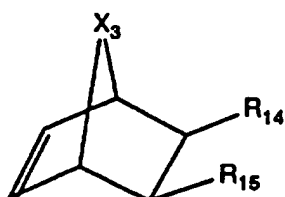
X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- stehen;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

und Q₂ Wasserstoff bedeutet.

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Norbornen und Norbornenderivaten. Von diesen Norbornenderivaten sind diejenigen besonders bevorzugt, die entweder der Formel II

- 9 -

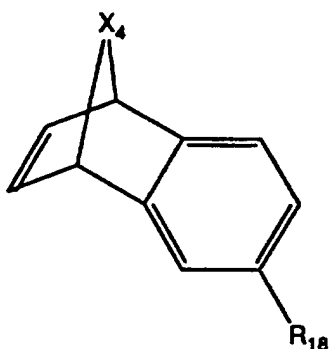


(II),

worin

 X_3 -CHR₁₆-, Sauerstoff oder Schwefel;R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; undR₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder der Formel III

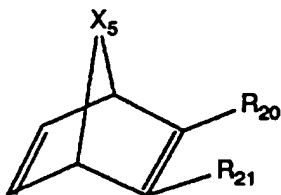


(III)

worin

 X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel;R₁₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; undR₁₈ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten;

oder der Formel IV



(IV),

worin

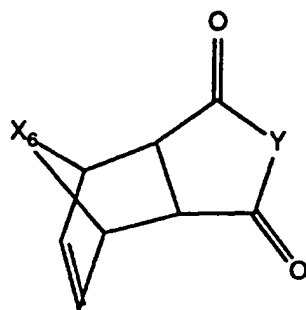
 X_5 -CHR₂₂-, Sauerstoff oder Schwefel;

- 10 -

R_{22} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, $(CH_3)_3Si-O$ -, $(CH_3)_3Si$ - oder $-COOR_{23}$; und

R_{23} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
oder der Formel V entsprechen,



(V),

worin

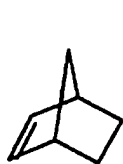
X_6 $-CHR_{24}-$, Sauerstoff oder Schwefel;

R_{24} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl;

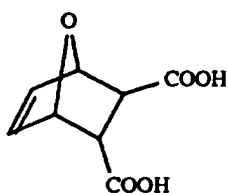
Y Sauerstoff oder $N-R_{25}$; und

R_{25} Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

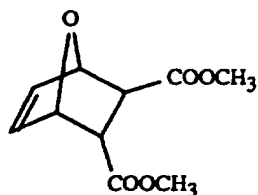
Folgende Verbindungen der Formel I sind für das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren besonders gut geeignet, wobei bi- und polycyclische Systeme durch Diels-Alder-Reaktionen zugänglich sind:



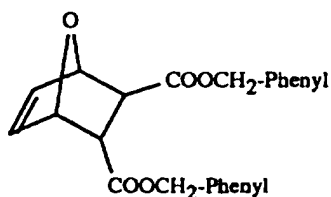
(1),



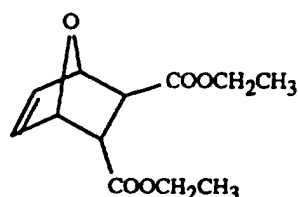
(2),



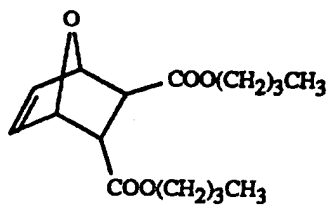
(3),



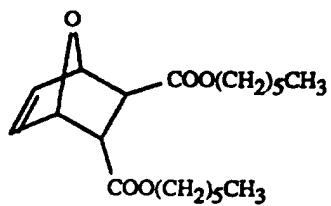
(4),



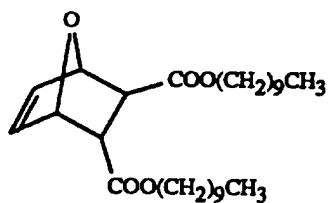
(5),



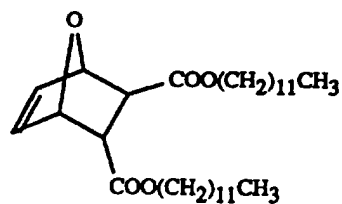
(6),



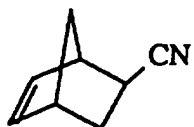
(7),



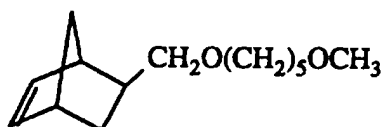
(8),



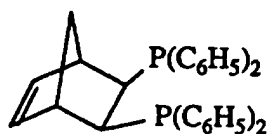
(9),



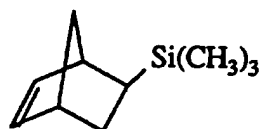
(10),



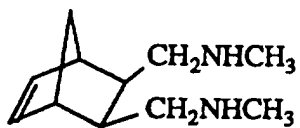
(11),



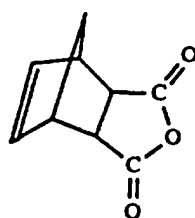
(12),



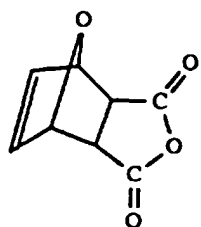
(13),



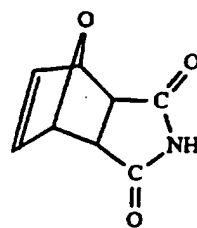
(14),



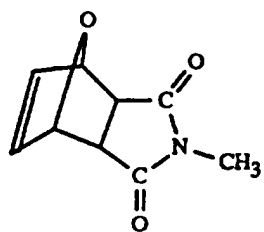
(15),



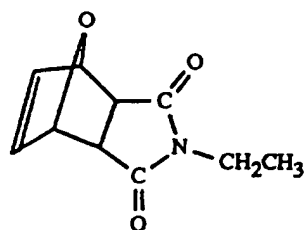
(16),



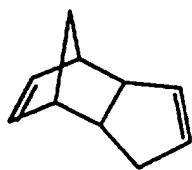
(17),



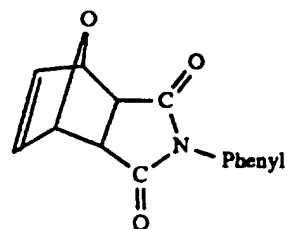
(18),



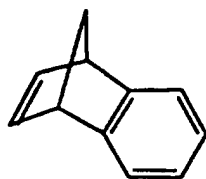
(19),



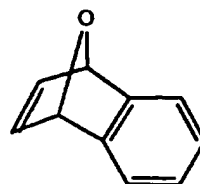
(20),



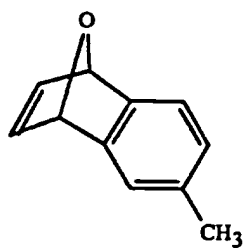
(21),



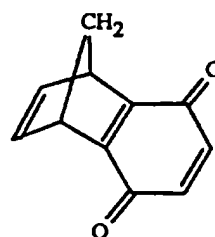
(22),



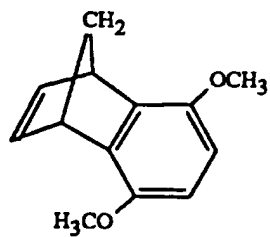
(23),



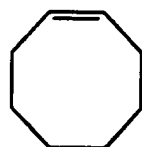
(24),



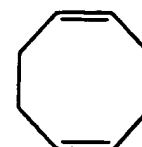
(25),



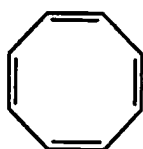
(26),



(27),



(28),



(29),



(30),

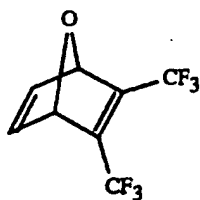


(31),

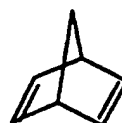
- 13 -



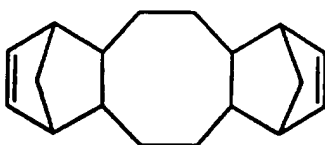
(32),



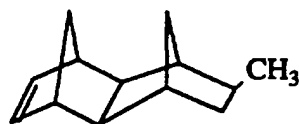
(33),



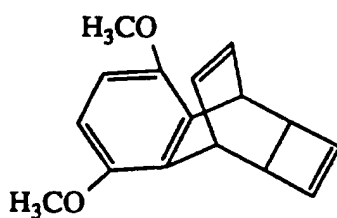
(34),



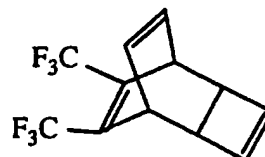
(35),



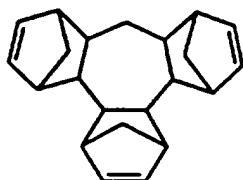
(36),



(37),



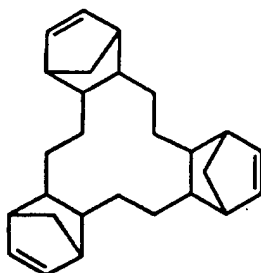
(38),



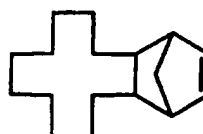
(39),



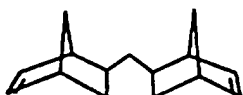
(40),



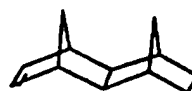
(41),



(42),



(43) und



(44).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Cycloolefine nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, und bevorzugt handelt es sich um 5- oder 6-gliedrige Ringe oder Ringssysteme mit einem bis drei 5- oder 6-gliedrigen Ringen, zum Beispiel um Norbornen, alkylierte Norbornene und Dicyclopentadien.

Die Ruthenium- und Osmiumverbindungen enthalten bevorzugt 2 oder 3 tertiäre Phosphingruppen. Unter Phosphingruppen werden im Rahmen der Erfindung tertiäre Phosphine verstanden. Die Anzahl zusätzlicher nicht photolabiler Neutralliganden richtet sich zum einen nach der Anzahl der Phosphinliganden und zum anderen nach der Wertigkeit der Neutralliganden. Einbindige Neutralliganden sind bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäss zu verwendenden zweiwertig-kationischen Ruthenium- und Osmiumverbindungen 3 Phosphingruppen und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 3 Phosphingruppen, zwei einbindige oder einen zweibindigen nicht-photolabilen Neutralliganden, und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 2 Phosphingruppen, einen monoanionischen, zusätzlich einbindigen nicht-photolabilen Neutralliganden, und ein einwertiges Anion zum Ladungsausgleich.

Nicht-photolabiler Ligand (auch als stark koordinierender Ligand bezeichnet) bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß der Ligand bei Bestrahlung des Katalysators im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich nicht oder nur in unwesentlichem Ausmaß vom Katalysator dissoziiert.

Bei den monoanionischen, zusätzlich einbindigen nicht-photolabilen Neutralliganden handelt es sich bevorzugt um Cyclopentadienyl oder Indenyl, die unsubstituiert oder mit ein bis fünf C_1 - C_4 -Alkyl, besonders Methyl, oder $-Si(C_1-C_4\text{-Alkyl})$, besonders $-Si(CH_3)_3$ substituiert sind.

Bei den nicht-photolabilen Liganden kann es sich zum Beispiel um die Heteroatome O, S oder N enthaltende und solvatisierende anorganische und organische Verbindungen, die häufig auch als Lösungsmittel verwendet werden, handeln. Beispiele für solche Verbindungen sind H_2O , H_2S , NH_3 ; gegebenenfalls halogenierte, besonders fluoridierte oder chlorierte aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole oder Mercaptane mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen, aromatische Alkohole oder Thiole mit 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen, araliphatische Alkohole oder Thiole mit 7 bis 18, bevorzugt 7 bis 12 C-Atomen; offenkettige oder cyclische und aliphatische, araliphatische oder aromatische Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Ketone, Aldehyde, Carbonsäureester, Lactone, gegebenenfalls $N-C_1-C_4$ -mono- oder -dialkylierte Carbonsäureamide mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 12 und besonders 2 bis 6 C-Atomen, und

gegebenenfalls N-C₁-C₄-alkylierte Lactame; offenkettige oder cyclische und aliphatische, araliphatische oder aromatische, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit ein bis 20, bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen.

Beispiele für solche nicht-photolabilen Liganden sind Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol, 1,1,1-Trifluorethanol, Bistrifluormethylmethanol, Tristrifluormethylmethanol, Pentanol, Hexanol, Methyl- oder Ethylmerkaptan, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclohexylmerkaptan, Phenol, Methylphenol, Fluorphenol, Phenylmerkaptan, Benzylmerkaptan, Benzylalkohol, Diethylether, Dimethylether, Diisopropylether, Di-n- oder Di-t-butylether, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan, Diethylthioether, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Tetra- und Pentamethylensulfoxid, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Tetra- und Pentamethylensulfon, Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Phenylmethylketon, Methylisobutylketon, Benzylmethylketon, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Trifluoracetaldehyd, Benzaldehyd, Essigsäureethylester, Butyrolacton, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Pyrrolidon und N-Methylpyrrolidon, Indenyl, Cyclopentadienyl, Methyl- oder Dimethyl- oder Pentamethylcyclopentadienyl und Trimethylsilylcyclopentadienyl.

Die primären Amine können der Formel R₂₆NH₂, die sekundären Amine der Formel R₂₆R₂₇NH und die tertiären Amine der Formel R₂₆R₂₇R₂₈N entsprechen, worin R₂₆ C₁-C₁₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₆-C₁₈-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl darstellt, R₂₇ unabhängig die Bedeutung von R₂₆ hat oder R₂₆ und R₂₇ gemeinsam Tetramethylen, Pentamethylen, 3-Oxa-1,5-pentylen oder -CH₂-CH₂-NH-CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH₂-N(C₁-C₄-Alkyl)-CH₂-CH₂- bedeuten, und R₂₈ unabhängig die Bedeutung von R₂₆ hat. Das Alkyl enthält bevorzugt 1 bis 12 und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atome. Das Aryl enthält bevorzugt 6 bis 12 C-Atome und das Aralkyl enthält bevorzugt 7 bis 9 C-Atome. Beispiele für Amine sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Ethyl-, Diethyl-, Triethyl-, Methyl-ethyl-, Dimethyl-ethyl-, n-Propyl-, Di-n-propyl-, Tri-n-butyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- und Benzylamin, sowie Pyrrolidin, N-Methylpyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin und N-Methylmorpholin.

In einer bevorzugten Untergruppe handelt es sich bei den nicht-photolabilen Liganden um H₂O, NH₃, unsubstituierte oder teilweise oder vollständig fluoridierte C₁-C₄-Alkanole oder um Cyclopentadienyl. Ganz besonders bevorzugt sind H₂O, NH₃, Cyclopentadienyl, Methanol und Ethanol.

Unter sterisch anspruchsvollen Substituenten werden im Rahmen der Erfindung solche verstanden, die die Ruthenium- und Osmiumatome sterisch abschirmen. So wurde überraschend gefunden, dass lineare Alkylgruppen als Substituenten in den Phosphinliganden Rutheniumverbindungen ohne jede thermische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen ergeben. Es wurde auch beobachtet, dass bei Osmiumverbindungen überraschend lineare Alkylgruppen als Substituenten in den Phosphinliganden eine ausgezeichnete thermokatalytische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen besitzen; bevorzugt verwendet man aber auch für die Osmiumverbindungen Phosphinliganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten. Es wurde ferner gefunden, dass die sterische Abschirmung von Triphenylphosphinliganden bei Ruthenium-dihalogeniden und Ruthenium-hydrid-halogeniden ungenügend ist und solche Katalysatoren nur eine mässige katalytische Aktivität für die Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen besitzen. Die katalytische Aktivität kann überraschend erheblich gesteigert werden, wenn die tertiären Phosphingruppen mit Alkyl oder Alkoxygruppen substituiertes Phenyl enthalten.

Die Phosphinliganden entsprechen bevorzugt den Formeln VI oder VIa



worin

R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander α -verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiertes C_4 - C_{12} -Cycloalkyl; oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl;

die Reste R_{29} und R_{30} gemeinsam unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phenylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R_{31} die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

Z_1 lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_{12} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit

C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

Bei den Resten R₂₉, R₃₀ und R₃₁ handelt es sich bevorzugt um gleiche Reste. Substituenten befinden sich bevorzugt in einer oder beiden Ortho- und/oder Metastellungen zum C-Atom der P-C-Bindung im Phosphin.

R₂₉, R₃₀ und R₃₁ kann als Alkyl 3 bis 12, bevorzugter 3 bis 8, und besonders bevorzugt 3 bis 6 C-Atome enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um α -verzweigtes Alkyl, zum Beispiel der Formel -CR_bR_cR_d, worin R_b H oder C₁-C₁₂-Alkyl, R_c C₁-C₁₂-Alkyl, und R_d C₁-C₁₂-Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome im Rest -CR_bR_cR_d 3 bis 18 beträgt. Beispiele für Alkyl sind i-Propyl, i- und t-Butyl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylprop-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylbut-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylpent-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhex-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhept-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyloct-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylnon-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyldec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylundec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyldodec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyltridec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethyltetradec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylpentadec-1-yl, 1-Methyl- oder 1,1-Dimethylhexadec-1-yl, 1-Methylheptadec-1-yl, Phenyl-dimethyl-methyl. Bevorzugte Beispiele sind i-Propyl, i- und t-Butyl.

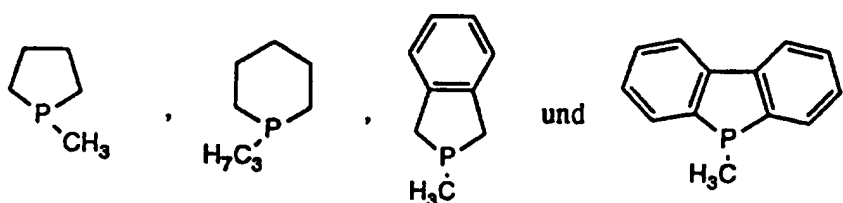
Bei den verwendeten Osmiumverbindungen kann R₂₉, R₃₀ und R₃₁ auch lineares Alkyl mit 1 bis 18, bevorzugt 1 bis 12, bevorzugter 1 bis 8, und besonders bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen darstellen, zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl und n-Octyl.

Bedeutet R₂₉, R₃₀ und R₃₁ Cycloalkyl, so handelt es sich bevorzugt um C₅-C₈-Cycloalkyl, und besonders bevorzugt um C₅- oder C₆-Cycloalkyl. Einige Beispiele sind Cyclobutyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und besonders Cyclopentyl und Cyclohexyl, die bevorzugt unsubstituiert oder mit 1 bis 3 Alkyl-, Halogenalkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sind. Beispiele für substituiertes Cycloalkyl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tristrifluormethylcyclopentyl und -cyclohexyl.

Bedeutet R₂₉, R₃₀ und R₃₁ Aryl, so handelt es sich bevorzugt um C₆-C₁₂-Aryl und beson-

ders bevorzugt um Phenyl oder Naphthyl. Beispiele für substituiertes Aryl sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxy-, Trifluormethyl-, Bistrifluormethyl und Tris(trifluormethyl)phenyl.

Beispiele für an das P-Atom gebundenes, gegebenenfalls substituiertes beziehungsweise kondensiertes Tetra- und Pentamethylen sind



Andere geeignete tertiäre Phosphine sind mit einer =PRa-Gruppe überbrückte Cycloaliphate mit 6 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, zum Beispiel



worin Ra C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Phosphinliganden der Formel VI, worin R₂₉, R₃₀ und R₃₁ unabhängig voneinander α -verzweigtes C₃-C₈-Alkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele für Phosphinliganden der Formel VI sind (C₆H₅)₃P, (C₅H₉)₃P, (C₆H₁₁)₃P, (i-C₃H₇)₃P, (i-C₄H₉)₃P, (t-C₄H₉)₃P, [C₂H₅-CH(CH₃)]₃P, [C₂H₅-C(CH₃)₂]₃P, (2-Methylphenyl)₃P, (2,3-Dimethylphenyl)₃P, (2,4-Dimethylphenyl)₃P, (2,6-Dimethylphenyl)₃P, (2-Methyl-4-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-3-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-5-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-6-i-propylphenyl)₃P, (2-Methyl-3-t-butylphenyl)₃P, (2-Methyl-4-t-butylphenyl)₃P, (2-Methyl-5-i-butylphenyl)₃P, (2,3-Di-t-butylphenyl)₃P, (2,4-Di-t-butylphenyl)₃P, (2,5-Di-t-butylphenyl)₃P, (2,6-Di-t-butylphenyl)₃P.

Geeignete Anionen von anorganischen oder organischen Säuren sind zum Beispiel Hydrid

(H^\ominus), Halogenid (zum Beispiel F^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus und I^\ominus), das Anion einer Sauerstoffsäure, und BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus oder AsF_6^\ominus . Es ist zu erwähnen, dass das zuvor erwähnte Cyclopentadienyl Ligand und Anion ist.

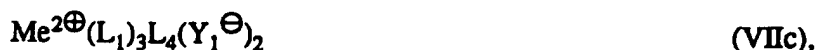
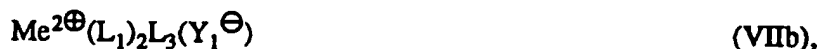
Weitere geeignete Anionen sind $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ - und besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholate, die insbesondere verzweigt sind, zum Beispiel der Formel $\text{R}_x\text{R}_y\text{R}_z\text{C-O}^\ominus$ entsprechen, worin R_x H oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, R_y $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl und R_z $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome von R_x , R_y und R_z 11 beträgt. Beispiele sind besonders i-Propyloxy und t-Butyloxy.

Andere geeignete Anionen sind $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -, bevorzugt $\text{C}_5\text{-C}_{14}$ - und besonders bevorzugt $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Acetylde, die der Formel $\text{R}_w\text{-C}\equiv\text{C}^\ominus$ entsprechen können, worin R_w $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl, bevorzugt α -verzweigtes $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Alkyl bedeutet, oder unsubstituiertes oder mit 1 bis 3 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl darstellt. Einige Beispiele sind i-Propyl-, i- und t-Butyl-, Phenyl-, Benzyl-, 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-i-Propyl-, 2-i-Propyl-6-methyl-, 2-t-Butyl-, 2,6-Di-t-butyl- und 2-Methyl-6-t-butyl-phenylacetylid.

Bei den Anionen von Sauerstoffsäuren kann es sich zum Beispiel um Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Carbonsäure wie zum Beispiel Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Benzoat, Phenylacetat, Mono-, Di- oder Trichlor- oder -fluoracetat, Sulfonate wie zum Beispiel Methylsulfonat, Ethylsulfonat, Propylsulfonat, Butylsulfonat, Trifluormethylsulfonat (Triflat), gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder Halogen, besonders Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat, wie zum Beispiel Tosylat, Mesylat, Brosylat, p-Methoxy- oder p-Ethoxyphenylsulfonat, Pentafluorphenylsulfonat oder 2,4,6-Triisopropylsulfonat, und Phosphonate wie zum Beispiel Methylphosphonat, Ethylphosphonat, Propylphosphonat, Butylphosphonat, Phenylphosphonat, p-Methylphenylphosphonat und Benzylphosphonat handeln.

Besonders bevorzugt sind H^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus , BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , $\text{CF}_3\text{SO}_3^\ominus$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$, 4-Methyl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$, 3,5-Dimethyl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$, 2,4,6-Trimethyl- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$ und 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3^\ominus$.

In einer bevorzugten Ausführungsform entsprechen die Ruthenium- und Osmiumverbindungen besonders bevorzugt den Formeln VII, VIIa, VIIb, VIIc oder VIId,



worin

Me für Ru oder Os steht;

Y_1 das Anion einer einbasigen Säure bedeutet;

L_1 ein Phosphin der Formel VI oder VIa darstellt,

L_2 einen Neutralliganden bedeutet;

L_3 unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt; und

L_4 für CO steht.

Für die einzelnen Bedeutungen von L_1 , L_2 , L_3 und Y_1 gelten die voranstehenden Bevorzugen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen in Formel VII und VIIId L_2 für ein C_1 - C_4 -Alkanol, in den Formeln VII, VIIa und VIIId Y_1 für ein Anion einer einbasigen Säure, in Formel VIIb Y_1 für Cl oder Br, in Formel VIIc Y_1 für H, und in den Formeln VII bis VIIId L_1 für Tri-*i*-propylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin oder in den Phenylgruppen mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Triphenylphosphin.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden Ruthenium- und Osmiumverbindungen sind bekannt oder nach bekannten und analogen Verfahren ausgehend von den Metallhalogeniden [zum Beispiel MeX_3 , $(\text{MeAreX}_2)_2$ oder $[\text{Me}(\text{Diolefin})\text{X}_2]_2$] und Reaktion mit Phosphinen und Ligandenbildnern herstellbar.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zusätzlich weitere nichtflüchtige offenkettige Comonomere enthalten, die mit den gespannten Cycloolefinen Copolymere bilden. Bei Mitverwendung von zum Beispiel Dienen können sich vernetzte Polymerisate bilden.

Einige Beispiele für solche Comonomere sind olefinisch mono- oder di-ungesättigte Verbindungen wie Olefine und Diene aus der Gruppe Penten, Hexen, Hepten, Octen, Decen, Dodecylen, Acryl- und Methacrylsäure, deren Ester und Amide, Vinylether, Styrol, Butadien, Isopren und Chlorbutadien.

Die weiteren zur Metathesepolymerisation fähigen Olefine sind in der erfindungsgemässen Zusammensetzung zum Beispiel in einer Menge von bis zu 80 Gew. %, bevorzugt 0,1 bis 80 Gew. %, bevorzugter 0,5 bis 60 Gew. % und besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew. % enthalten, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen der Formel I und weiterer zur Metathesepolymerisation fähiger Olefine.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann Formulierungshilfsstoffe enthalten. Bekannte Hilfsstoffe sind Antistatika, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Verstärkerfüllstoffe, Gleitmittel, Haftvermittler, viskositätserhöhende Mittel und Entformungshilfsmittel. Die Füllstoffe können in überraschend hohen Anteilen zugegen sein, ohne die Polymerisation nachteilig zu beeinflussen, zum Beispiel in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 70 Gew.%, bevorzugter 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Füllstoffe und Verstärkerfüllstoffe zur Verbesserung der optischen, physikalischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften sind in grosser Vielzahl bekannt geworden. Einige Beispiele sind Glas und Quarz in Form von Pulvern, Kugeln und Fasern, Metall- und Halbmetalloxide, Carbonate wie $MgCO_3$, $CaCO_3$, Dolomit, Metallsulfate wie Gips und Schwerspat, natürliche und synthetische Silikate wie Talk, Zeolithe, Wollastonit, Feldspate, Tonerden wie Chinaclay, Gesteinsmehle, Whisker, Carbonfasern, Kunststofffasern oder -pulver und Russ. Viskositätserhöhende Mittel sind insbesondere Metathesepolymerisate, die olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen und bei der Polymerisation in das Polymer eingebaut werden können. Solche Metathesepolymerisate sind bekannt und zum Beispiel unter dem Handelsnamen Vestenamere[®] käuflich. Andere viskositätserhöhende Mittel sind Polybutadien, Polyisopren oder Polychlorbutadien, sowie Copolymere von Butadien, Isopren und Chloropren mit Olefinen. Die viskositätserhöhenden Mittel können in einer Menge von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 30, und besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% enthalten sein bezogen auf die Zusammensetzung.

Katalytische Mengen bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eine Menge von 0,0001 bis 20 Mol-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 15 Mol-% und ganz be-

sonders bevorzugt 0,001 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Menge des Monomers.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur thermischen Metathesepolymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zusammensetzung aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin, und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)-dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sind, polymerisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist jener, daß bei flüssigen Monomeren das Verfahren ohne die Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden kann. Inert bedeutet, dass sich die Wahl der Lösungsmittel nach der Reaktivität der Ruthenium- und Osmiumverbindungen richtet, zum Beispiel, dass protisch polare Lösungsmittel nicht verwendet werden, wenn Substitutionsreaktionen wie der Austausch von Halogen durch Alkoxy zu erwarten sind.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind zum Beispiel protisch-polare und aprotische Lösungsmittel, die allein oder in Mischungen aus mindestens zwei Lösungsmitteln verwendet werden können. Beispiele sind: Ether (Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykolmonomethyl- oder -dimethylether, Ethylenglykolmonoethyl- oder -diethylether, Diethylenglykoldiethylether, Triethylenglykoldimethylether), halogenierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoessäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, Pivalolacton), Carbonsäureamide und Lactame (N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid, γ -Butyrolactam, ϵ -Caprolactam, N-Methylpyrrolidon, N-Acetylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam), Sulfoxide (Dimethylsulfoxid), Sulfone (Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Trimethylsulfon, Tetramethylsulfon), tertiäre Amine (N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Petrolether, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol oder substituierte

Benzole (Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Toluol, Xylol) und Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril, Phenylacetonitril). Bevorzugte Lösungsmittel sind aprotische polare und unpolare Lösungsmittel.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkanole und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Gemische solcher Lösungsmittel.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäss zu verwendenden Katalysatoren ist deren Stabilität gegen Wasser und polare protische Lösungsmittel, die daher ebenfalls als Lösungsmittel verwendet werden können.

Es ist besonders hervorzuheben, dass die erfindungsgemäss im Verfahren eingesetzten Zusammensetzungen aus einem gegebenenfalls substituierten Cycloolefin und Katalysator oft unempfindlich gegen Sauerstoff sind, was eine Lagerhaltung sowie Reaktionsausführung ohne Schutzgas ermöglicht. Viele dieser Zusammensetzungen weisen auch eine gute Lagerbeständigkeit auf, was deren Verarbeitung ebenfalls vereinfacht.

Die für das erfindungsgemässe Verfahren eingesetzten Monomere der Formel I und Katalysatoren können sowohl getrennt als auch gemeinsam als Gemisch gelagert werden, da der verwendete Katalysator eine besonders hohe Stabilität aufweist. Das Gemisch kann vor der thermischen Polymerisation als gebrauchsfertige Formulierung gelagert werden, was für die grosstechnische Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens von Vorteil ist. Die Lagerhaltung und Verarbeitung muss nicht unter Lichtausschluss erfolgen, da die verwendeten Katalysatoren keine Photometathesepolymerisation zu initiieren vermögen.

Die Reaktionstemperatur hängt im wesentlichen von der Aktivität, der Menge und der thermischen Stabilität der verwendeten Katalysatoren ab. Einige Katalysatoren sind so aktiv, dass sie die Polymerisation schon bei Raumtemperatur zu initiieren vermögen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, bevorzugt mindestens 40 °C und bevorzugter mindestens 60°C durchgeführt werden.. Insbesondere wird das erfindungsgemässe Verfahren bei Temperaturen von 40 bis 300 °C, bevorzugt 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 40 bis bis 200 °C und insbesondere bevorzugt 60 bis 140 °C durchgeführt. Nach der Polymerisation kann es vorteilhaft sein, die Polymeren bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel 80 bis 200 °C, nachzutempem.

Bei den Cycloolefinen handelt es sich bekannterweise um gespannte Ringe. Cyclohexen kann generell mit Olefin-Metathese nicht polymerisiert werden. Diese Ausnahme ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in Ivin [Ivin, K.J. in: Ivin, K.J., Saegusa, T. (Hrsg.), Ring-Opening Polymerisation 1:139-144 Elsevier Applied Science Publishers, London und New York (1984)] beschrieben.

Bei den erfindungsgemäss hergestellten Polymerisaten kann es sich um Homopolymere oder Copolymere mit statistischer Verteilung der Struktureinheiten, Pfropfpolymere oder um Blockpolymere handeln, sowie um vernetzte Polymere dieser Art. Sie können ein mittleres Molekulargewicht (\overline{M}_w) von z. B. 500 bis zu 2 Millionen Dalton, vorzugsweise 1000 bis 1 Million Dalton (bestimmt nach GPC durch Vergleich mit engverteilten Polystyrolstandards) aufweisen. Sofern die Cycloolefine mindestens 2 Doppelbindungen enthalten, können auch vernetzte Polymerisate gebildet werden.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren können thermoplastisch verformbare Werkstoffe zur Herstellung von Formkörpern aller Art und Beschichtungen hergestellt werden. Vorteilhaft werden Formgebung und Polymerisation in lösungsmittelfreien Reaktivsystemen verbunden, wobei Verarbeitungsverfahren wie zum Beispiel Spritzgiessen, Extrusion, Polymerisationen in vorgegebenen Formen (gegebenenfalls unter Druck) angewendet werden können.

Je nach verwendetem Monomer können die erfindungsgemässen Polymere sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Einige zeichnen sich durch sehr hohe Sauerstoffpermeabilität, tiefe Dielektrizitätskonstanten, gute Wärmestabilität und geringe Wasserabsorption aus. Andere haben hervorragende optische Eigenschaften wie zum Beispiel hohe Transparenz und niedrige Brechungsindices. Ferner ist insbesondere der geringe Schrumpf hervorzuheben. Daher können sie in sehr unterschiedlichen technischen Gebieten Verwendung finden.

Die erfindungsgemäss hergestellten Polymere zeichnen sich als Schichten auf den Oberflächen von Trägermaterialien durch eine hohe Haftfestigkeit aus. Ferner zeichnen sich die beschichteten Materialien durch eine sehr hohe Oberflächenglätte und -glanz aus. Unter den guten mechanischen Eigenschaften ist insbesondere der geringe Schrumpf und die hohe Schlagzähigkeit hervorzuheben, aber auch die thermische Beständigkeit. Ferner ist die leichte Entformbarkeit und die hohe Lösungsmittelbeständigkeit zu erwähnen.

Diese Polymeren eignen sich zur Herstellung von medizinischen Geräten, Implantaten oder Kontaktlinsen; zur Herstellung von elektronischen Bauteilen; als Bindemittel für Lacke; als photohärtbare Zusammensetzungen für den Modellbau oder als Klebstoffe zum Verkleben von Substraten mit niedrigen Oberflächenenergien (zum Beispiel Teflon, Polyethylen und Polypropylen). Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere können auch zur Herstellung von Lacken durch Photopolymerisation verwendet werden, wobei einerseits klare (transparente) und sogar pigmentierte Zusammensetzungen verwendet werden können. Es können sowohl Weiss- als auch Buntpigmente verwendet werden. Ferner ist die Herstellung von Formkörpern nach thermoplastischen Formgebungsverfahren für Gebrauchsgegenstände aller Art zu erwähnen.

Die erfindungsgemäss zu verwendenden polymerisierbaren Zusammensetzungen eignen sich auch zur Herstellung von Schutzschichten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von beschichteten Materialien, bei dem man eine Zusammensetzung aus cyclischem Olefin, Katalysator und gegebenenfalls Lösungsmittel als Schicht auf einem Träger aufbringt, zum Beispiel durch Tauch-, Streich-, Giess-, Walz-, Rakel- oder Schleudergießverfahren, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt, und die Schicht zur Polymerisation erwärmt. Mit diesem Verfahren können Oberflächen von Substraten modifiziert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Trägermaterial, das mit einem erfindungsgemäßen Oligomer oder Polymer beschichtet ist und das ein Vernetzungsmittel enthält. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Trägermaterial, das mit einem erfindungsgemäßen Oligomer oder Polymer beschichtet ist. Diese Materialien eignen sich zur Herstellung von Schutzschichten oder Reliefabbildungen durch Bestrahlung (gegebenenfalls unter einer Photomaske) und anschließendem Entwickeln mit einem Lösungsmittel. Geeignete Vernetzungsmittel, die z.B. in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.% enthalten sein können, sind vor allem organische Bisazide, besonders das käufliche 2,6-Bis(4-azidobenzyliden)-4-methyl-cyclohexanon.

Ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein beschichtetes Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass auf einem Träger eine Schicht aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung aufgebracht ist, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Sub-

stituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)-dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert sind, als Katalysatoren für die thermische Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen.

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise solche aus Glas, Mineralien, Keramiken, Kunststoffen, Holz, Halbmetallen, Metallen, Metalloxiden und Metallnitriden. Die Schichtdicken richten sich im wesentlichen nach der gewünschten Verwendung und können z.B. 0,1 bis 1000 μm , bevorzugt 0,5 bis 500 μm , besonders bevorzugt 1 bis 100 μm betragen. Die beschichteten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Haftfestigkeit und gute thermische und mechanische Eigenschaften aus.

Die Herstellung der erfindungsgemässen beschichteten Materialien kann nach bekannten Methoden wie zum Beispiel Streichen, Rakeln, Giessverfahren wie Vorhanggiessen oder Schleudergiessen erfolgen.

Bei Beschichtungen werden oft besonders gute Resultate erzielt, wenn man zur Polymerisation Cycloolefine verwendet, die zusätzlich 1 bis drei und bevorzugt eine weitere Doppelbindung enthalten und die im Rahmen der Erfindung polycyclische kondensierte oder direkt oder über Brückengruppen verknüpfte Ringsysteme darstellen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

Beispiele 1 und 2: Polymerisation von Dicyclopentadien in Substanz

2 g Biscyclopentadien werden mit 12 mg Katalysator vermischt und in eine Form gegossen. Dann wird bei den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten und Temperaturen

polymerisiert und 2 h bei 150°C nachgehärtet.

Es werden folgende Katalysatoren verwendet (Abkürzungen: MeOH: Methanol, Tos: Tosylat, Cp: Cyclopentadienyl, Ph: Phenyl, Cy: Cyclohexyl):

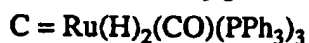
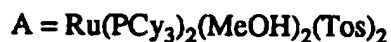


Tabelle 1

<u>Beispiel</u>	<u>Katalysator</u>	<u>Umsatz in %</u>	<u>Zeit, Temperatur</u>	<u>Polymer*</u>
1	A	100	12 h; 80°C	Tg = 122°C
2	B	100	12 h; 100°C	Tg = 118°C

*vernetzt

Beispiele 3 bis 7: Polymerisation von Norbornen

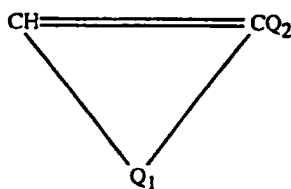
500 mg Norbornen werden in 3 ml Chloroform gelöst und mit 3 mg Katalysator vermischt. Dann wird bei den in Tabelle 2 angegebenen Zeiten und Temperaturen polymerisiert. RT in Tabelle 2 bedeutet Raumtemperatur. Der Umsatz wird nach Ausfällen mit Ethanol bestimmt.

Tabelle 2

<u>Beispiel</u>	<u>Katalysator</u>	<u>Umsatz in %</u>	<u>Zeit, Temperatur</u>	<u>Mw</u>	<u>Mw/Mn</u>
3	A	97,5	10 min; RT	540 k	1.9
4	B	93	15 min; RT	300 k	2.0
5	C	25	2 h; 50°C	vernetzt	
6	D	30	10 h; 50°C	80 k	2.4
7	E	65	10 h; 50°C	vernetzt	

PATENTANSPRÜCHE:

1. Zusammensetzung aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin, und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sind.
2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um monocyclische Ringe oder polycyclische, überbrückte oder kondensierte Ringsysteme mit 2 bis 4 Ringen handelt, die unsubstituiert oder substituiert sind und gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe O, S, N und Si in einem oder mehreren Ringen und gegebenenfalls kondensierte aromatische oder heteroaromatische Ringe enthalten.
3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 16 Ringglieder enthalten.
4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Ringe 3 bis 12 Ringglieder enthalten.
5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclischen Olefine weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthalten.
6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Cycloolefine der Formel I



(I)

entsprechen, worin

- Q₁** ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen mindestens 3-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen des alicyclischen Rings ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Cyanoalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₆-Heteroaryl, C₄-C₁₆-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;
- X** und **X₁** unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;
- R₁**, **R₂** und **R₃** unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- R₄** und **R₁₃** unabhängig C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl bedeuten;
- R₅** und **R₁₀** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₃-C₈-Cycloalkyl substituiert sind;
- R₆**, **R₇** und **R₈** unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;
- M** für ein Alkalimetall und **M₁** für ein Erdalkalimetall stehen; und
- u** für 0 oder 1 steht;
- wobei der mit **Q₁** gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nicht-aromatische Doppelbindungen enthält;
- Q₂** Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Halogen, -CN, R₁₁-X₂- darstellt;
- R₁₁** C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl,

C_6-C_{16} -Aryl oder C_7-C_{16} -Aralkyl bedeutet;
 X_2 -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist;
 R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;
 wobei die vorgenannten Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der vorgenannten Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und
 R₉ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der alicyclische Ring, den Q₁ zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe bildet, 3 bis 16 Ringatome aufweist, und wobei es sich um ein monocyclisches, bicyclisches, tricyclisches oder tetracyclisches Ringsystem handelt.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Q₂ in Formel I für Wasserstoff steht.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen 3- bis 20-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält; und der unsubstituiert oder mit Halogen, =O, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-(O)_u-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem zwei benachbarte C-Atome in diesem Rest Q₁ mit -CO-O-CO- oder -CO-NR₅-CO- substituiert sind; oder bei dem gegebenenfalls an benachbarten Kohlenstoffatomen ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring an-kondensiert ist, welcher unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl, C₃-C₆-Heterocycloalkyl, C₃-C₁₂-Heteroaryl, C₄-C₁₂-Heteroaralkyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist;

X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NR₅-, -NR₁₀-C(O)-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- stehen;

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl bedeuten;

R₅ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, wobei die Alkylgruppen ihrerseits unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkoxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiert sind;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

u für 0 oder 1 steht;

wobei der mit Q₁ gebildete alicyclische Ring gegebenenfalls weitere nichtaromatische Doppelbindungen enthält;

Q₂ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, -CN, R₁₁-X₂- bedeutet;

R₁₁ C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl darstellt;

X₂ -C(O)-O- oder -C(O)-NR₁₂- ist; und

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet;

wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Aralkyl- und Heteroaralkylgruppen unsubstituiert oder mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, -NO₂, -CN oder Halogen substituiert sind, und wobei die Heteroatome der Heterocycloalkyl-, Heteroaryl- und Heteroaralkylgruppen aus der Gruppe -O-, -S-, -NR₉- und -N= ausgewählt sind; und

R₉ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel I

Q₁ ein Rest mit mindestens einem Kohlenstoffatom ist, der zusammen mit der -CH=CQ₂-Gruppe einen 3- bis 10-gliedrigen alicyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe Silicium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthält, und der unsubstituiert oder mit Halogen, -CN, -NO₂, R₁R₂R₃Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl,

C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₄-X- substituiert ist; oder bei dem an benachbarten Kohlenstoffatomen gegebenenfalls ein alicyclischer, aromatischer oder heteroaromatischer Ring ankondensiert ist, welcher unsubstituiert oder durch Halogen, -CN, -NO₂, R₆R₇R₈Si-, -COOM, -SO₃M, -PO₃M, -COO(M₁)_{1/2}, -SO₃(M₁)_{1/2}, -PO₃(M₁)_{1/2}, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Cyanoalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl oder R₁₃-X₁- substituiert ist; R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

M für ein Alkalimetall und M₁ für ein Erdalkalimetall stehen;

R₄ und R₁₃ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl bedeuten;

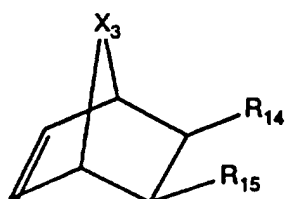
X und X₁ unabhängig voneinander für -O-, -S-, -CO-, -SO- oder -SO₂- stehen;

R₆, R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Perfluoralkyl, Phenyl oder Benzyl darstellen;

und Q₂ Wasserstoff bedeutet.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den cyclischen Olefinen um Norbornen oder Norbornenderivate handelt.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Norbornenderivaten um solche der Formel II



(II),

worin

X₃ -CHR₁₆-, Sauerstoff oder Schwefel;

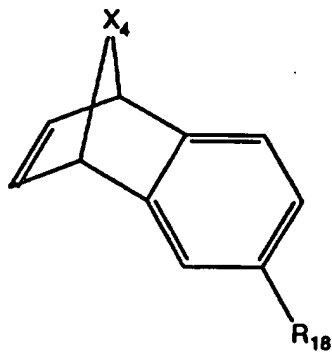
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₁₇; und

R₁₆ und R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder

um solche der Formel III

- 33 -



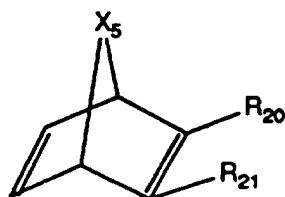
(III),

worin

 X_4 -CHR₁₉-, Sauerstoff oder Schwefel; R_{19} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; und R_{18} Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Halogen bedeuten;

oder

um solche der Formel IV



(IV),

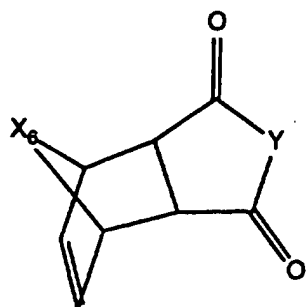
worin

 X_5 -CHR₂₂-, Sauerstoff oder Schwefel; R_{22} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl; R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Wasserstoff, CN, Trifluormethyl, (CH₃)₃Si-O-, (CH₃)₃Si- oder -COOR₂₃; und R_{23} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten;

oder

um solche der Formel V handelt,

- 34 -



(V),

worin

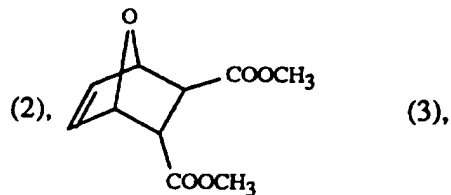
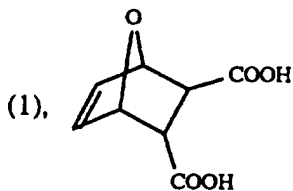
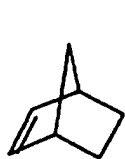
 X_6 $-\text{CHR}_{24}-$, Sauerstoff oder Schwefel; R_{24} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder Benzyl;Y Sauerstoff oder $\text{N}-\text{R}_{25}$; und R_{25} Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl bedeuten.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gespannten Cycloolefine nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten.

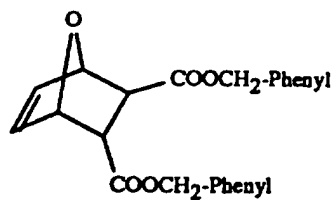
14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gespannten Cycloolefine 5- oder 6-gliedrige Ringe oder Ringsysteme mit einem bis drei 5- oder 6-gliedrigen Ringen sind.

15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den gespannten Cycloolefine um Norbornen, alkylierte Norbornene und Dicyclopentadien handelt.

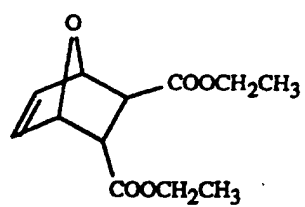
16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den gespannten Cycloolefinen um



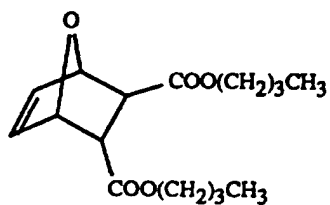
- 35 -



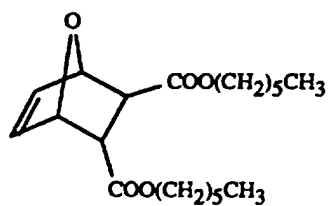
(4),



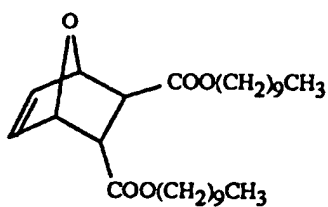
(5),



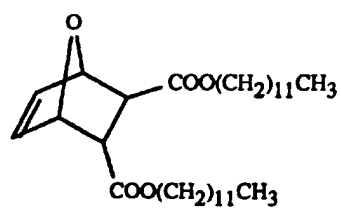
(6),



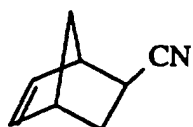
(7),



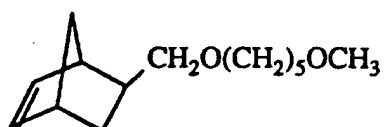
(8),



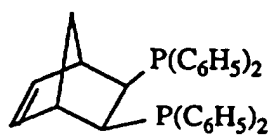
(9),



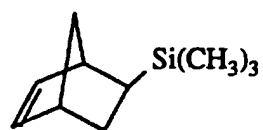
(10),



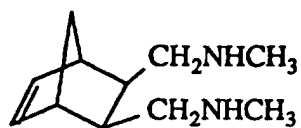
(11),



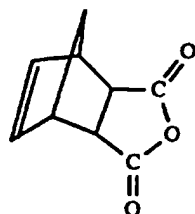
(12),



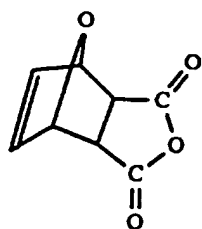
(13),



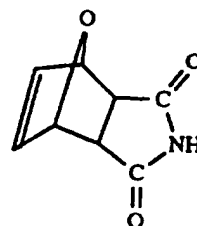
(14),



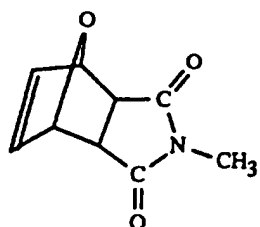
(15),



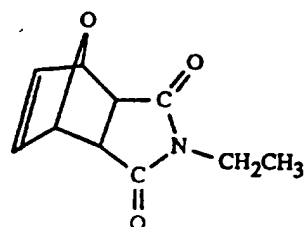
(16),



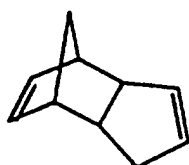
(17),



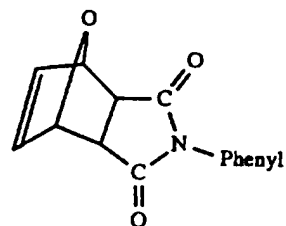
(18),



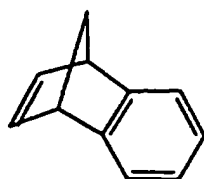
(19),



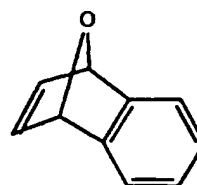
(20),



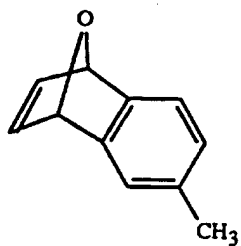
(21),



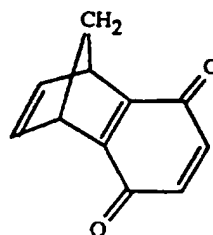
(22),



(23),

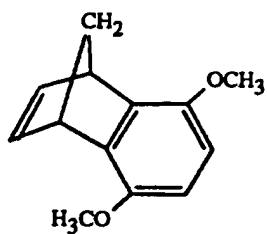


(24),

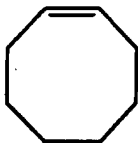


(25),

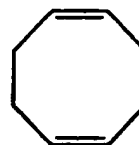
- 37 -



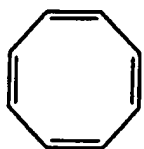
(26),



(27),



(28),



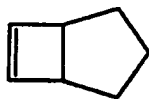
(29),



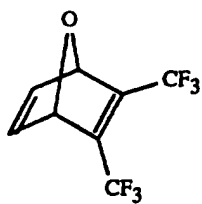
(30),



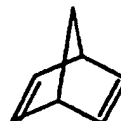
(31),



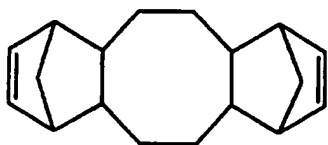
(32),



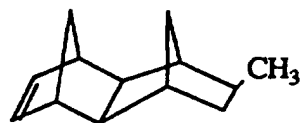
(33),



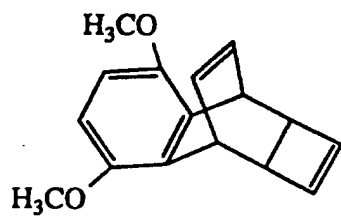
(34),



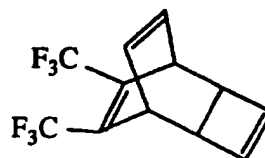
(35),



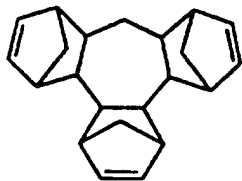
(36),



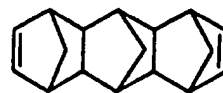
(37),



(38),

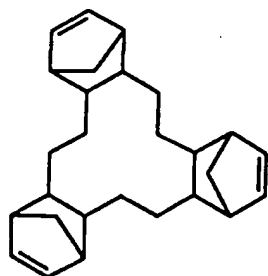


(39),

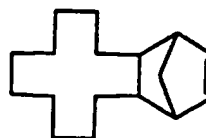


(40),

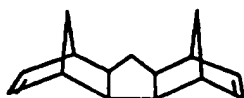
- 38 -



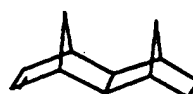
(41),



(42),



(43) oder



(44) handelt.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- und Osmiumverbindungen 2 oder 3 tertiäre Phosphingruppen enthalten.

18. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- und Osmiumverbindungen 3 Phosphingruppen und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 3 Phosphingruppen, zwei einbindige oder einen zweibindigen nicht-photolabilen Neutralliganden, und zwei einwertige Anionen zum Ladungsausgleich; oder 2 Phosphingruppen, einen monoanionischen, zusätzlich einbindigen nicht-photolabilen Neutralliganden, und ein einwertiges Anion zum Ladungsausgleich enthalten.

19. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den monoanionischen, zusätzlich einbindigen nicht-photolabilen Neutralliganden um Cyclopentadienyl oder Indenyl handelt, die unsubstituiert oder mit ein bis fünf C₁-C₄-Alkyl oder -Si(C₁-C₄-Alkyl) substituiert sind.

20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den einbindigen, nicht-photolabilen Liganden um H₂O, H₂S, NH₃; gegebenenfalls halogenierte, besonders fluorierte oder chlorierte aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole oder Merkaptane mit 1 bis 18 C-Atomen, aromatische Alkohole oder Thiole mit 6 bis 18 C-Atomen, araliphatische Alkohole oder Thiole mit 7 bis 18 C-Atomen; offenkettige oder cyclische und aliphatische, araliphatische oder aromatische Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Ketone, Aldehyde, Carbonsäureester, Lactone, gegebenenfalls N-C₁-C₄-mono- oder -dialkylierte Carbonsäureamide mit 2 bis 20 C-Atomen, und gegebenenfalls N-C₁-C₄-alkylierte Lactame; offenkettige oder cyclische und aliphatische, araliphatische oder aromatische, primäre, sekundäre und tertiäre Amine mit 1 bis 20 C-Atomen handelt.

21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden den Formeln VI oder VIa entsprechen



worin

R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander α -verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl; unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiertes C_4 - C_{12} -Cycloalkyl; oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiertes C_6 - C_{16} -Aryl;

die Reste R_{29} und R_{30} gemeinsam unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Tetra- oder Pentamethylen bedeuten, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes und mit 1 oder 2 1,2-Phylen kondensiertem Tetra- oder Pentamethylen darstellen, und R_{31} die zuvor angegebene Bedeutung hat; und

Z_1 lineares oder verzweigtes, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_2 - C_{12} -Alkylen, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2- oder 1,3-Cycloalkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes 1,2 oder 1,3-Heterocycloalkylen mit 5 oder 6 Ringgliedern und einem Heteroatom aus der Gruppe O oder N bedeutet.

22. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem α -verzweigten Alkyl um solche der Formel $-\text{CR}_b\text{R}_c\text{R}_d$ handelt, worin R_b H oder C_1 - C_{12} -Alkyl, R_c C_1 - C_{12} -Alkyl, und R_d C_1 - C_{12} -Alkyl oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl darstellen, und die Summe der C-Atome im Rest $-\text{CR}_b\text{R}_c\text{R}_d$ 3 bis 18 beträgt.

23. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden der Formel VI entsprechen, worin R_{29} , R_{30} und R_{31} unabhängig voneinander α -verzweigtes C_3 - C_8 -Alkyl, unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyl C_1 - C_4 -Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl darstellen.

24. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphinliganden $(C_6H_5)_3P$, $(C_5H_9)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(i-C_3H_7)_3P$, $(i-C_4H_9)_3P$, $(t-C_4H_9)_3P$, $[C_2H_5-CH(CH_3)]_3P$, $[C_2H_5-C(CH_3)_2]_3P$, (2-Methylphenyl) $_3P$, (2,3-Dimethylphenyl) $_3P$, (2,4-Dimethylphenyl) $_3P$, (2,6-Dimethylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-4-i-propylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-3-i-propylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-5-i-propylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-6-i-propylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-3-t-butylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-4-t-butylphenyl) $_3P$, (2-Methyl-5-i-butylphenyl) $_3P$, (2,3-Di-t-butylphenyl) $_3P$, (2,4-Di-t-butylphenyl) $_3P$, (2,5-Di-t-butylphenyl) $_3P$ oder (2,6-Di-t-butylphenyl) $_3P$ sind.
25. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anionen von anorganischen oder organischen Säuren ein Hydrid (H^\ominus), ein Halogenid, das Anion einer Sauerstoffsäure, BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus oder AsF_6^\ominus sind.
26. Zusammensetzung gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Anionen von Sauerstoffsäuren um Sulfat, Phosphat, Perchlorat, Perbromat, Periodat, Antimonat, Arsenat, Nitrat, Carbonat, das Anion einer C_1 - C_8 -Carbonsäure, Sulfonat, gegebenenfalls mit C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenylsulfonat oder Benzylsulfonat handelt.
27. Zusammensetzung gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Anionen um H^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus , BF_4^\ominus , PF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , $CF_3SO_3^\ominus$, $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 4-Methyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 3,5-Dimethyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$, 2,4,6-Trimethyl- $C_6H_5-SO_3^\ominus$ oder 4- CF_3 - $C_6H_5-SO_3^\ominus$ handelt.
28. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- und Osmiumverbindungen den Formeln VII, VIIa, VIIb, VIIc oder VIId entsprechen,
- $$Me^{2\oplus}(L_1)_2(L_2)(Y_1^\ominus)_2 \quad (VII),$$
- $$Me^{2\oplus}(L_1)_3(Y_1^\ominus)_2 \quad (VIIa),$$
- $$Me^{2\oplus}(L_1)_2L_3(Y_1^\ominus) \quad (VIIb),$$
- $$Me^{2\oplus}(L_1)_3L_4(Y_1^\ominus)_2 \quad (VIIc),$$
- $$Me^{2\oplus}L_1(L_2)_3(Y_1^\ominus)_2 \quad (VIId),$$

worin

Me für Ru oder Os steht;

Y_1 das Anion einer einbasigen Säure bedeutet;

L_1 ein Phosphin der Formel VI oder VIa gemäss Anspruch 21 darstellt,

L_2 einen einwertigen Neutralliganden bedeutet;

L_3 unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl darstellt; und

L_4 für CO steht.

29. Zusammensetzung gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel VII und VIIId L_2 für ein C_1 - C_4 -Alkanol, in den Formeln VII, VIIa und VIId Y_1 für ein Anion einer einbasigen Säure, in Formel VIIb Y_1 für Cl oder Br, in Formel VIIc Y_1 für H, und in den Formeln VII bis VIIId L_1 für Tri-*i*-propylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triphenylphosphin oder in den Phenylgruppen mit 1 bis 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Triphenylphosphin stehen.

30. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ruthenium- und Osmiumverbindungen in einer Menge von 0,0001 bis 20 Mol-% vorliegen.

31. Verfahren zur thermischen Metathesepolymerisation, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Zusammensetzung aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin, und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert sind, polymerisiert.

32. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Materialien, bei dem man eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 auf einem Träger aufbringt, gegebenenfalls das Lösungsmittel entfernt und die Schicht zur Polymerisation erwärmt.

33. Trägermaterial, das mit einem Oligomer oder Polymer aus der Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 beschichtet ist und das ein Vernetzungsmittel enthält.

34. Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass auf einem Substrat eine Schicht aus einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 aufgebracht ist.
35. Beschichtetes Trägermaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass auf einem Träger eine Schicht aus (a) mindestens einem gespannten Cycloolefin und (b) einer katalytischen Menge mindestens einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung aufgebracht ist, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium-(trisphenylphosphin)dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sind.
36. Verwendung einer zweiwertig-kationischen Ruthenium- oder Osmiumverbindung, wobei die Ruthenium- oder Osmiumverbindung ein Metallatom enthält, woran 1 bis 3 tertiäre Phosphinliganden mit im Fall der Rutheniumverbindungen sterisch anspruchsvollen Substituenten, gegebenenfalls nicht-photolabile Neutralliganden und Anionen zum Ladungsausgleich gebunden sind, mit der Massgabe, dass in Ruthenium(trisphenylphosphin)-dihalogeniden oder -hydrid-halogeniden die Phenylgruppen mit C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Halogenalkyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy substituiert sind, als Katalysatoren für die thermische Metathesepolymerisation von gespannten Cycloolefinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 95/04360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶. : C08G 61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶. : C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CAPLUS, CLAIMS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO, A1, 9507310 (CIBA-GEIGY AG), 16 March 1995 (16.03.95)	1-36
A	WO, A2, 9313171 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 8 July 1993 (08.07.93), Page 12, Line 34 - Page 13, Line 2; Page 15, Line 31 - Page 18, Line 5	1-36
A	Journal of Molecular Catalysis, Vol. 76, 1992, Albert Demonceau et al, "Ruthenium-catalysed ring-opening metathesis polymerization of cycloolefins initiated by diazoesters" Page 123 - Page 132	1-32

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 1996 (23.02.96)

Date of mailing of the international search report

03 April 1996 (03.04.96)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 95/04360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A1-	9507310	16/03/95	NONE		
WO-A2-	9313171	08/07/93	AU-A-	3075092	28/07/93
			EP-A-	0617720	05/10/94
			JP-T-	7502557	16/03/95
			US-A-	5198511	30/03/93
			US-A-	5296566	22/03/94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04360

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08G 61/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08G

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPODOC, WPI, CAPLUS, CLAIMS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO, A1, 9507310 (CIBA-GEIGY AG), 16 März 1995 (16.03.95)	1-36
	--	
A	WO, A2, 9313171 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY), 8 Juli 1993 (08.07.93), Seite 12, Zeile 34 - Seite 13, Zeile 2; Seite 15, Zeile 31 - Seite 18, Zeile 5	1-36
	--	
A	Journal of Molecular Catalysis, Band 76, 1992, Albert Demonceau et al, "Ruthenium-catalysed ring-opening metathesis polymerization of cycloolefins initiated by diazoesters" Seite 123 - Seite 132	1-32
	-- -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23 Februar 1996

03.04.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

SOFIA NIKOLOPOULOU

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/04360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A1-	9507310	16/03/95	KEINE		
WO-A2-	9313171	08/07/93	AU-A-	3075092	28/07/93
			EP-A-	0617720	05/10/94
			JP-T-	7502557	16/03/95
			US-A-	5198511	30/03/93
			US-A-	5296566	22/03/94